ÜBER NEUE SYNTHESEN

MIT

BRENZTRAUBENSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

J. GORDON PARKER,

AUS DUNDEE SCHOTTLAND

STRASSBURG

Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz (Heitz & Mündel)

1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542727_0068

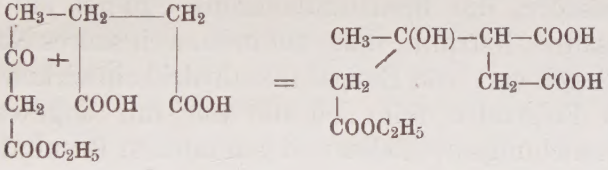
SEINEM LIEBEN BRUDER

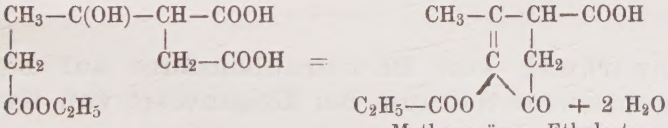
IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

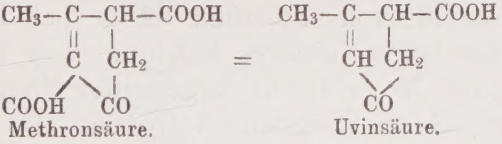
Einleitung.

Die von Fittig und v. Eynem[1] ausgeführte Condensation von Acetoessigester und bernsteinsaurem Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid liefert Methronsäure, welche ihrerseits durch Abspaltung von einem Molekül CO_2 in die von Wislicenus[2] und Stadnicki entdeckte Uvinsäure übergeht.





Methronsäure. Ethylester.



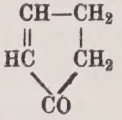
Methronsäure. Uvinsäure.

---

[1] Ann. 250, 166—178.

[2] Ann. 146, 306.

Die Uvinsäure könnte auch Methyltetryloncarboxylsäure genannt werden, da sie den von Fittig mit dem Namen «Tetrylon» belegten Ring:



enthält.

Dietzel[1] und Schlösser[2] stellten analoge Condensationen fest; ersterer ersetzte das bernsteinsaure Natrium durch brenzweinsaures Natrium und erhielt Methyluvinsäure; letzterer den Acetessigester durch Benzoylessigester, welche Reaktion zur Auffindung der Phenuvinsäure führte.

Die Allgemeinheit genannter Reaktion für alle Ketonsäuren gewann dadurch an Wahrscheinlichkeit. Auf Veranlassung von Herrn Professor Fittig verfolgte ich diesen Gedanken näher, indem ich die einfachste Ketonsäure, die Brenztraubensäure, zuerst auf bernsteinsaures Natrium, dann auf brenzweinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid einwirken liess.

Im Folgenden teile ich die von mir angewandten Untersuchungsmethoden und gefundenen Resultate mit.

Einwirkung von Brenztraubensäure auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

In einem Literkolben wurden 92 gr bei 140—145° getrocknetes bernsteinsaures Natrium innig mit einer Mischung von 50 gr frisch dargestellter Brenztraubensäure und 58 gr Essigsäure-Anhydrid, also im Ver-

---

[1] Ann. 250. 195.

[2] Ann. 250. 212.

hältnis der Molekulargewichte, unter tüchtigem Umrühren zusammengebracht. Dabei tritt eine überaus kräftige Wärmeentwickelung ein, die wohl im wesentlichen von einer Zersetzung des bernsteinsauren Natriums in saures bernsteinsaures Natrium unter Bildung von brenztraubensaurem Natrium herrührt. Der mit Steigröhre und Chlorcalciumröhre versehene Kolben wird im Oelbad auf 110° erhitzt. Nach zwei Stunden beginnt die breiartige Masse gelb zu werden; eine sich etwa 20 Stunden stetig steigernde CO_2-Entwickelung hebt an, mit welcher ein stetiges Dunkelwerden des Breies verbunden ist. Nach dieser Zeit nimmt die Gasentwickelung ab, um nach weiteren 14 Stunden ganz aufzuhören. Dann wird erkalten gelassen, das schwarze Reaktionsprodukt mit warmem Wasser zusammengebracht und die Lösung im Wasserdampfstrom destilliert. Im Destillat schied sich anfänglich eine Menge kleiner glitzernder Kryställchen ab. Diese wurden abfiltriert, während die Destillation so lange fortgesetzt wurde, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagierte. Das mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemachte Destillat wurde hierauf im Wasserbade zur Trockene eingedampft und dann mit einer geringen Menge Salzsäure zersetzt. Ein Ausscheiden von Krystallen findet statt. Die ganze Masse wurde nun mit Aether ausgezogen. Der Auszug hinterliess nach dem Abdestillieren des Aethers eine gelbe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser in einen Krystallbrei überging. Die mit Hilfe der Filtrirpumpe abfiltrierten Krystalle wurden aus warmem Wasser umkrystallisiert und schliesslich als grosse, längliche, dünne, tafelähnliche, bei 95° schmelzende Blättchen erhalten.

Der erhaltene Körper ist in heissem Wasser, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in kaltem

Wasser hingegen schwer löslich. Die verschiedene Löslichkeit in heissem und kaltem Wasser bietet eine leichte Methode, den Körper zu reinigen. Mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig, besitzt er einen ausgeprägt scharfen aromatischen, keineswegs unangenehmen Geruch. Bei der Destillation geht er unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes bei 223° über. Der erwähnte charakteristische Geruch tritt dabei sehr stark auf.

Die Analyse ergab für die Verbindung die Formel $C_6H_6O_3$. 0,2463 gr gaben 0,5173 gr CO_2 und 0,1098 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_3$		Gefunden
C	57,14	57,28
H	4,76	4,94

Die Verbindung wurde, weil sie aus einem Natriumsalz frei gemacht war, und weil ihre wässrige Lösung stark sauer reagierte, für eine Säure gehalten. Zur besseren Charakterisierung derselben wurden ihre Salze dargestellt und analysiert. Dabei zeigte es sich aber, dass diese sich von einer zweibasischen Säure $C_6H_8O_4$ ableiteten, welche also die Elemente von 1 Molekül Wasser mehr enthält als die analysierte Verbindung.

Baryumsalz.

Die in Wasser gelöste reine Verbindung, mit Ammoniakwasser genau neutralisiert, schied nach Zusatz von Chlorbaryum beim Erwärmen das Baryumsalz in kleinen glänzenden Blättchen aus. Das siedend heiss abfiltrierte und mit kochendem Wasser ausgewaschene Salz löst sich in kaltem Wasser wieder auf und wird beim Wiedererwärmen der Lösung in schönen weissen, perlmutterglänzenden Blättern abgeschieden.

I. 0,2136 gr des lufttrockenen Salzes verloren bei 150° C. nur 0,0002 gr Wasser und gaben 0,1818 gr schwefelsaures Baryum.

II. 0,2996 gr Salz gaben 0,2521 gr schwefelsaures Baryum.

	Berechnet für $C_6H_6O_4Ba$	Gefunden I.	II.
Ba	49,10 %	50,00 %	49,43 %

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde dem Baryumsalz analog dargestellt. Es ist auch leichter in kaltem als in warmem Wasser löslich. Wird das in der Hitze ausgefällte Salz heiss filtriert, in kaltem Wasser wieder gelöst, und die klare Lösung wieder erwärmt, so krystallisiert es in perlmutterglänzenden kleinen weissen Blättchen.

I. 0,2932 gr des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 150° C. 0,0003 gr Wasser und gaben beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,2181 gr $CaSO_4$.

II. 0,2666 gr Ca Salz gaben 0,1988 gr $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_6O_4)Ca$	Gefunden I.	II.
Ca	21,79 %	22,00	21,93

Silbersalz.

Salpetersaures Silber gab in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung einen weissen schwer löslichen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit siedend heissem Wasser an der Luft getrocknet und im Luftbad auf 100° C. bis zum constanten Gewicht erhitzt wurde. Die Analyse ergab:

I. 0,2274 gr gaben 0,1370 gr Ag.
II. 0,2239 gr Salz gaben 0,1352 gr Ag.

	Berechnet für $C_6H_6O_4Ag_2$	Gefunden I.	II.
Ag	60,33 %	60,25	60,38

Die Verbrennung ergab für Silber, Kohlenstoff und Wasser:

I. 0,2471 gr Salz gaben 0,1820 CO_2,0 ,0420 gr H_2O und 0,1490 gr Ag.
II. 0,2408 gr Salz gaben 0,1748 gr CO_2, 0,0417 gr H_2O und 0,1466 gr Ag.

	Berechnet für $C_6H_6O_4Ag_2$	Gefunden I.	II.
C	20,11 %	20,08	19,80
H	1,67 »	1,88	1,92
O	17,88 »	—	—
Ag	60,33 »	60,29	60,90

Die Zusammensetzung des Calcium-, Baryum- und Silbersalzes beweist, dass der bei Einwirkung von Brenztraubensäure auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid entstandene Körper eine Säure $C_6H_8O_4$ ist, welche jedoch nur in ihren Salzen existiert. Aus diesen frei geworden, geht sie sofort unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in ihr Anhydrid $C_6H_6O_3$ über. So verhält sich die von Fittig[1] entdeckte Xeronsäure $C_8H_{12}O_4$, und die von Weidel[2] zuerst durch Destillation der Cinchonsäure dargestellte Pyrocinchonsäure $C_6H_8O_4$, welche später von Roser[3] aus Terpentinöl und von Otto[4] aus α-Dichlorpropionsäure dargestellt worden ist.

Ein Vergleich der von mir erhaltenen Verbindung mit dem Anhydrid der Pyrocinchonsäure beweist die Identität mit demselben. Fast in jeder Hinsicht findet vollständige Uebereinstimmung mit den Angaben von Roser statt. Der Pyrocinchonsäure kommt nach ihrer Bildung aus der α-Dichlorpropionsäure und nach ihrem Uebergang in Dimethylbernsteinsäure mit Wasserstoff wohl unzweifelhaft die Constitution

$$\begin{array}{l} CH_3-C-COOH \\ \qquad \| \\ CH_3-C-COOH \end{array}$$

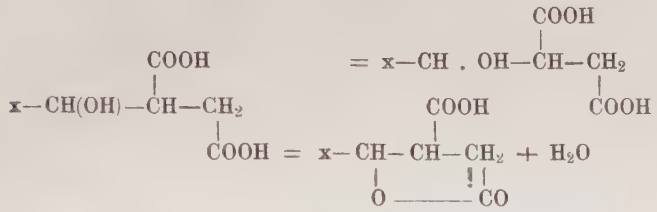
zu. Versucht man nun, sich von dem Verlauf der Reaktion Rechenschaft zu geben, so sieht man leicht ein, dass die Pyrocinchonsäure nur das Endprodukt derselben ist. Ihre Bildung ist vollkommen analog mit der Phenylisocrotonsäure aus Benzaldehyd und bernsteinsaurem Natrium

$$C_7H_6O + C_4H_6O_4 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$$
$$C_3H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_6H_8O_4 + CO_2 + H_2O$$

---

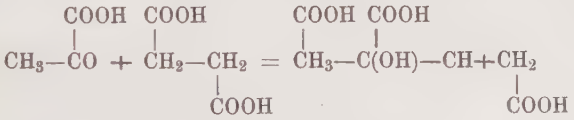
1 Ann. 188. 59. — 2 Ber. XII. 1151. — 3 Ber. XV. 1318. — 4 Ber. XVIII. 825.

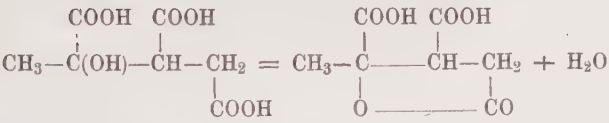
Die Bildung der Phenylisocrotonsäure aber ist durch die Untersuchungen von Fittig vollkommen aufgeklärt. Wir wissen, dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd und überhaupt von Aldehyden auf bernsteinsaures Natrium die Condensation nach der Gleichung



stattfindet, sich also zunächst Lactonsäuren, die sogenannten Paraconsäuren bilden, welche erst bei höherer Temperatur in CO_2 und die ungesättigten einbasischen Säuren zerfallen.

Es ist nun gewiss wahrscheinlich, dass die Ketone und Ketonsäuren in ähnlicher Weise wie die Aldehyde sich mit dem bernsteinsauren Natrium condensieren. Die Reaktion mit der Brenztraubensäure würde dann nach der Gleichung





verlaufen. Diese Lactonsäure ist aber bereits von Rach[1] aus Acetbernsteinsäureester mit Cyankalium und Salzsäure und Verseifung des Produktes mit Kali

[1] Ann. 234, 35.

dargestellt und als Dicarboxyvalerolacton kurz beschrieben worden. Rach hat auch schon gefunden, dass dieselbe sich beim Erhitzen glatt in CO_2, H_2O und Pyrocinchonsäure spaltet. Danach erscheint es sehr wahrscheinlich, dass diese Lactonsäure das erste Produkt der Einwirkung von Brenztraubensäure auf die Bernsteinsäure und das erhaltene Pyrocinsäure-Anhydrid erst ein weiteres Spaltungsprodukt der zuerst gebildeten Lactonsäure sei.

Eine Fortführung der bisherigen Untersuchungen in der hier angezeigten Richtung war mithin geboten. Zu diesem Zwecke wurden Brenztraubensäure 50 gr mit Essigsäure-Anhydrid 50 gr im Verhältnis der Molekulargewichte gemischt und diese Mischung mit 92 gr bei 145° getrocknetem bernsteinsaurem Natrium auf nur 80° bis zur beginnenden CO_2-Entwickelung erhitzt. Die Gasentwickelung trat nach 6 Stunden ein, worauf die Reaktion sogleich unterbrochen wurde. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde nach Zusatz von kaltem Wasser in einen Cylinder gebracht, mit Aether ausgezogen und der Aether abdestilliert. Das bräunliche Extract verlor im Exsiccator, der etwas feuchtes Kali enthielt, nach einigen Tagen alle Essigsäure und ging in einen krystallhaltigen braunen Syrup über. Nach der Destillation dieser Masse im Wasserdampfstrom fand sich im Destillat beim Ausziehen mit Aether etwas Pyrocinchonsäure-Anhydrid. Der Rückstand im Kolben konnte nur aus unveränderter Bernsteinsäure bestehen; keinenfalls war es die Lactonsäure, da nach Angabe von Rach[1] diese sehr schwer in Aether und sehr leicht in Wasser löslich ist. Die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes wurde nach

[1] Ann. 234, 38.

dem Extrahieren mit Aether, mit Salzsäure angesäuert und etwa hundertmal mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine dunkelbraune syrupartige Masse, welche von Krystallen durchsetzt war. Die darin enthaltene Essigsäure wurde durch Stehenlassen im Exsiccator über feuchtes Aetzkali entfernt, dann die Masse in Wasser gelöst und in der Kälte mit kohlensaurem Calcium neutralisiert. Das entstandene schwer lösliche bernsteinsaure Calcium wurde abfiltriert, und die neutrale Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Das in der Schale zurückbleibende Produkt stellte anfangs ein tiefbraunes, bei weiterem Eintrocknen hellbraunes Pulver dar. Um dieses von den letzten Spuren bernsteinsauren Calciums zu befreien, wurde es mit wenig kaltem Wasser behandelt und von dem ungelöst bleibenden bernsteinsaurem Ca abfiltrirt, die Lösung wieder verdampft und der Rückstand in gleicher Weise behandelt. So wurde ein in Wasser leicht lösliches Ca-Salz erhalten, welches aber noch stark gefärbt war.

Raeh giebt an, dass das Ca-Salz seiner zweibasischen Lactonsäure in H^2O leicht löslich, das beim Kochen mit Calciumhydroxyd daraus entstehende Salz der dreibasischen Oxysäure aber in Wasser unlöslich sei. Da ich das leichtlösliche Salz nicht reinigen konnte, machte ich die Lösung desselben mit Kalkwasser stark alkalisch und kochte. Dabei schied sich aus der Lösung ein weisser voluminöser Niederschlag aus, welcher sehr wahrscheinlich das in heissem Wasser sehr schwer lösliche Calciumsalz der dreibasischen Oxysäure war Heiss filtriert und mit siedendem Wasser tüchtig ausgewaschen, wurde es zum Freimachen der Säure in verdünnter Essigsäure gelöst. Aus der braun gefärbten Lösung, welche beim Kochen mit Thierkohle nicht entfärbt wurde, fallte ich durch vorsichtigen Zusatz von nicht

überschüssiger Oxalsäure das Calcium als oxalsaures Calcium aus und dampfte nach dem Abfiltrieren des letzteren die immer noch braun gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, ergab sich als Rückstand ein dicker, brauner Syrup, der sich in Aether nicht löste. Da er in Wasser leicht löslich war, neutralisierte ich hierauf die braune wässrige Lösung mit kohlensaurem Natrium und füllte mit essigsaurem Blei aus derselben ein gelbes voluminöses Bleisalz aus. Aus diesem wiederholt mit Wasser gut ausgewaschenen Salze machte ich durch Schwefelwasserstoff die Säure wieder frei, filtrierte das Schwefelblei ab und dampfte die Lösung wie vorher im Wasserbade ein. Es verblieb abermals der gleiche vorher beschriebene Rückstand.

Zahlreiche andere Versuche, die Säure aus dem Syrup rein zu erhalten, scheiterten ebenfalls. Einer derselben bezweckte das Baryumsalz herzustellen; Krystalle wurden nicht erhalten, wohl aber eine sehr leicht lösliche glasartige unreine Masse. Meine fruchtlosen Bemühungen veranlassten mich daher, neue Versuche in anderer Weise anzustellen.

Es wurde eine Mischung von 50 gr frisch bereiteter Brenztraubensäure, 58 gr Essigsäureanhydrid einer Menge von 92 gr vollkommen trockenem bernsteinsaurem Natrium zugefügt. Die hierbei entstehende Wärmeentwickelung war so gross, dass eine Flüssigkeit — wahrscheinlich Essigsäure-Anhydrid — an dem Halse des Kolbens hinaufdestillierte.

Diese Wärmeentwickelung und eine beginnende Gasentwickelung in der Masse veranlassten mich, von jeder weiteren Erwärmung abzusehen und das Gemisch einige Tage sich selbst zu überlassen.

Die Masse, welche durch ein auf dem Kolben befindliches Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt

war, hatte am zweiten Tage das Aussehen einer harten gelben Masse, an welcher in den folgenden Tagen keine sichtliche Aenderung eintrat. Man brachte daher am fünften Tage den Kolbeninhalt mit kaltem Wasser zusammen und extrahierte die Lösung reichlich (40 Mal) mit Aether. Der nach dem Abdestillieren des Aethers erhaltene Krystallbrei gab, nachdem er genügend lange unter dem Exsiccator über Kali gestanden, Kryställchen, deren Schmelzpunkt, nach dem Reinigen derselben, mittels Aether und kaltem Wasser, bei 184° lag. Der Körper war also Bernsteinsäure. In der Mutterlauge fanden sich geringe Mengen von Pyrocinchonsäure-Anhydrid vor. Es war mithin bewiesen, dass auch ohne Anwendung von Wärme Einwirkung stattgefunden hatte, und dass dabei Pyrocinchonsäure-Anhydrid gebildet worden war.

Die wässrige Lösung des Reaktionsproduktes wurde nach dem Extrahieren mit Aether mit Salzsäure versetzt und wieder (über 100 Mal) mit Aether ausgeschüttelt. Es resultierte schliesslich ein Extract, welches mit Wasser destilliert wurde. Dabei ging im Wesentlichen nur Essigsäure über. Die rückständige Lösung wurde bis zur Syrupdicke eingedampft, und die sich abscheidenden Krystalle von Bernsteinsäure abfiltriert. Das Filtrat davon wurde in zwei Teile geteilt.

I. Den ersten Teil unterwarf ich nach dem völligen Eindampfen im Fraktionir-Kolben der trockenen Destillation, wobei eine Gasentwickelung zu bemerken war, und eine Flüssigkeit überdestillierte. Zur Trennung von Bernsteinsäure-Anhydrid und andern nicht flüssigen Körpern wurde das Destillat mit Wasser übergossen und im Dampfstrom destilliert. Dabei ging reichlich Pyrocinchonsäure-Anhydrid über, welches, aus dem Destillate abgeschieden, in den charakteristischen Blättchen vom Selchmzpunkt 95° erhalten wurde.

Es war jetzt noch der Beweis zu führen, dass das Pyrocinchonsäure-Anhydrid erst bei der trockenen Destillation entstanden und nicht schon vorher in dem Syrup vorhanden war. Zu dem Zwecke destillierte ich den zweiten Teil mit Wasserdampf. Das Destillat reagierte nahezu neutral und gab auch nach dem Eindampfen mit etwas kohlensaurem Natrium und Ansäuern kein Pyrocinchonsäure-Anhydrid. Die rückständige Lösung wurde nun abermals im Wasserbad zur Syrupconsistenz concentrirt und hierauf, genau so wie der erste Teil, einer langsamen trockenen Destillation unterworfen. Eine Gasentwickelung fand wieder statt. Das dabei übergehende, braungelbe Oel wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, eingedampft und nach Zersetzen mit Salzsäure mit Aether extrahirt. Es wurden so 0,50 gr Pyrocinchonsäure-Anhydrid erhalten.

Durch diese Versuche ist sicher bewiesen, dass bei der Reaktion eine Säure gebildet wird, welche bei der trockenen Destillation Pyrocinchonsäure-Anhydrid liefert. Die vorhin beschriebenen Eigenschaften der Salze machen es sehr wahrscheinlich, dass diese Säure identisch mit der Lactonsäure von Rach ist, aber da alle Versuche, die Säure rein darzustellen, misslangen, ist es mir nicht möglich, dafür einen sicheren Beweis beizubringen.

Einwirkung von Brenztraubensäure auf bernsteinsaures Natrium bei Abwesenheit von Essigsäure-Anhydrid.

Um zu erfahren, ob die Einwirkung der Brenztraubensäure auf das bernsteinsaure Natrium auch ohne Essigsäure-Anhydrid stattfinde, brachte ich 30 gr frisch dargestellter Brenztraubensäure vom Siedepunkt 165° bis 169° zu 55 gr bernsteinsaurem Natrium, welches

vorher etwa 12 Stunden im Luftbad bei 145° getrocknet worden war. Es trat eine Erwärmung sofort ein, wenn dieselbe auch nicht so heftig war, wie bei den früheren Versuchen, bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

Die früheren Versuchsbedingungen wurden beibehalten — d. h. Eintauchen des mit einem Steigrohr versehenen Kölbchens in ein 110° heisses Oelbad. — Nach ungefähr 10 Stunden färbte sich die Masse dunkelgelb. Da bei weiterem Erhitzen keine Aenderung in der Färbung mehr zu beobachten war, wurde nach 36 Stunden die Reaktion unterbrochen, der Kolbeninhalt in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destilliert.

Das Destillat enthielt kleine von dem Pyrocinchonsäure-Anhydrid sich unterscheidende Krystalle. Es wurde nach dem Neutralisieren durch kohlensaures Natrium im Wasserbad bis zur Trockene eingedampft, dann mit Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Der Auszug hinterliess zahlreiche, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter lösliche Krystalle, die sich von denen des Pyrocinchonsäure-Anhydrides durch ihre geringere Löslichkeit und ihre Unschmelzbarkeit in siedendem Wasser sofort unterschieden.

In heissem Wasser gelöst, fielen beim Erkalten kleine Nadeln aus, deren Schmelzpunkt sich bei 135° fand.

0,2425 gr Substanz gaben 0,5291 gr CO_2 und 1269 gr H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_3$		Gefunden
C	60,00 %	59,79 %
H	5,71 %	5,81 %

Zur weiteren Untersuchung des Körpers, der eine Säure war, wurden einige Salze desselben dargestellt.

Silbersalz.

Silbernitratlösung erzeugte in der mit Ammoniak genau neutralisierten wässerigen Lösung der Substanz einen weissen, aus Wasser in zarten Nadeln krystallisierenden Niederschlag. An der Luft und später im Luftbad von 100° bis auf constantes Gewicht getrocknet, ergab die Verbrennung von 0,2046 gr des Salzes 0,2556 gr CO_2, 0,0542 gr H_2O und 0,0891 gr Ag.

Berechnet für $C_7H_7O_3Ag$		Gefunden
C	34,00 %	34,06 %
H	2,84 »	2,94 »
O	19,46 »	—
Ag	43,72 »	43,56 »

Calciumsalz.

Die Säure wurde in heissem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Calcium neutralisiert und die vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrierte Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten schied sich das Calciumsalz in kurzen Prismen aus. Die Analyse ergab:

0,2626 gr Ca-Salz verloren bei 125° 0,0261 gr H_2O und gaben 0,1002 gr $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_7H_7O_3)_2$ Ca		Gefunden
Ca	12,58 %	12,48 %
U2 H_2O	10,17 »	10,05 »

Baryumsalz.

Es wurde in gleicher Weise dargestellt. Beim Erkalten der concentrierten wässrigen Lösung schied sich dasselbe in glitzernden Blättchen aus. Die Leichtlöslichkeit des Ba-Salzes in heissem Wasser und die Schwerlöslichkeit in kaltem bieten eine günstige Methode das Salz zu reinigen.

0,2757 gr verloren bei 125° 0,0407 gr H_2O und gaben 0,1322 gr Ba. SO_4.

Berechnet für $(C_7H_7O_3)_2$ Ba		Gefunden
Ba	33,01 %	33,04 %
4 H_2O	14,78 »	14,75 »

Die Zusammensetzung der Säure, ihr Schmelzpunkt, 135°, sowie überhaupt das ganze Verhalten derselben und ihrer Salze lassen keinen Zweifel, dass sie die wohlbekannte «Uvinsäure» ist

Für das Calciumsalz der Uvinsäure aus Methronsäure fand v. Eynern[1] zwei Moleküle Krystallwasser, für das Baryumsalz 4 Mol.

$$Ca\ (C_7H_7O_3)_2 + 2\ H_2O$$
$$Ba\ (C_7H_7O_3)_2 + 4\ H_2O$$

Dieselben Salze von Feist[2] auf Wunsch von Professor Fittig aus Uvinsäure aus Diacetbernsteinsäure-Ester dargestellt, ergaben für das Ba-Salz: 4 Moleküle, für das Ca-Salz sowohl 4 als auch 2 Moleküle Wasser.

Das von mir untersuchte Calciumsalz enthielt 2 Moleküle H_2O, das Baryum-Salz 4 Moleküle, so dass meine Beobachtungen mit denen von v. Eynern übereinstimmen.

Die Quantität der erhaltenen Uvinsäure war so beträchtlich, dass die Annahme, sie sei gar nicht bei der Reaktion entstanden, sondern in der angewandten Brenztraubensäure schon enthalten gewesen, wohl ausgeschlossen war. Immerhin aber schien es geboten, dies noch durch weitere Versuche sicher zu beweisen.

Zu diesem Zwecke wurde Brenztraubensäure frisch fractioniert und nur die Mengen, welche zwischen 166 bis 169° siedeten, zu dem in gleicher Weise angestellten Versuche benutzt.

---

[1] von Eynern, Ann. 250. 190.

[2] Feist, Ann. 250. 191.

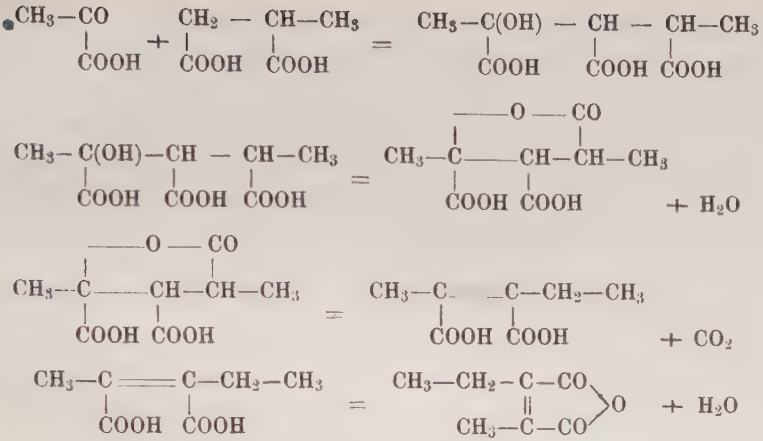
Derselbe führte zu dem gleichen Ergebnis wie mit nicht besonders frisch dargestellter Brenztraubensäure; ebenso auch ein dritter mit Brenztraubensäure, welche von Kahlbaum bezogen war. In allen Fällen wurde Uvinsäure erhalten. Auch hatte sich bei keinem der fünf Versuche, welche ich in der oben beschriebenen Weise aufstellte, eine Spur von Pyrocinchonsäure-Anhydrid gebildet. Zu demselben Resultate kam neuerdings Bischoff,[1] als er Brenztraubensäure mit propionsaurem Kalium erhitzte. Er erhielt statt des erwarteten Pyrocinchonsäure-Anhydrids ebenfalls Pyrotritarsäure (Uvinsäure). Die Ausbeute an Uvinsäure erhöhte sich, wenn man ein Gemisch von zwei Molekulargewichten Brenztraubensäure und einem Molekül bernsteinsauren Natriums 30 Stunden auf 120-130° erhitzt. 30 gr Brenztraubensäure und 27 gr bernsteinsaures Natrium lieferte 2,36 gr reiner Uvinsäure.

Einwirkung von Brenztraubensäure auf Brenzweinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

Nach Untersuchung der Einwirkung von Brenztraubensäure auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid, lag es nahe, dieselbe Reaktion unter Benutzung von brenzweinsaurem Natrium an Stelle von bernsteinsaurem Natrium zu machen. Ein analoger Gang derselben war zu erwarten, ebenso die Bildung des mit dem Pyrocinchonsäure-Anhydrid homologen Anhydrids, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen :

---

[1] Ber. 24. 2021.



30 gr Brenztraubensäure und 36 gr Essigsäure-Anhydrid wurden mit 60 gr vollständig wasserfreiem brenzweinsaurem Natrium gemischt. Eine kräftige Wärmeentwickelung fand, wie früher, so auch hier, statt. Der mit einem Steigrohr, welches zum Abhalten der Feuchtigkeit in Chlorcalciumrohr endete, verbundene Kolben tauchte in ein Oelbad und wurde auf 110° erhitzt. Bei dieser Temperatur fand keine Veränderung des Gemisches statt, deswegen wurde die Temperatur auf 140° erhöht. Nach einer halben Stunde trat Kohlensäureentwickelung ein, die ungefähr 24 Stunden andauerte. Hierauf ward die Reaktion unterbrochen. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und im Wasserdampfstrom destilliert. Das anfangs milchähnliche Destillat schied zu Boden fallende Oeltröpfchen aus und wurde nach und nach klar. Die Destillation wurde erst unterbrochen, als das Uebergehende nicht mehr sauer reagierte.

Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und dieser abdestilliert, wobei ein unangenehm riechendes gelbes Oel zurückblieb. Dieses Oel wurde mit Wasser zusammengebracht und mit Barythydrat-Lösung ge-

kocht. Hierbei scheidet sich ein Baryumsalz als voluminöser, flockiger, gelbweiser Niederschlag aus. Noch heiss filtriert und mit kochend heissem Wasser ausgewaschen, wurde er zur Reinigung in kaltem Wasser gelöst, woraus es sich abermals durch Erwärmen ausschied. Das so erhaltene Salz wurde nach dem Trocknen an der Luft analysiert.

0,2601 gr Salz verloren bei 150° 0,0150 gr Wasser und gaben 0,1949 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_8O_4Ba$		Gefunden
Ba	46,69 %	46,75 %
1 Mol. H_2O	5,76 »	5,77 »

Das übrige Salz wurde mit Salzsäure zersetzt und hierauf die Lösung mit Aether extrahiert. Ich erhielt so ein angenehm riechendes, beinahe farbloses Oel, welches bei —18° nicht fest wurde.

In heissem Wasser ziemlich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, scheidet sich das Oel in kleinen Tröpfchen beim Erkalten wieder aus. Aether und Alkohol lösen es leicht, mit Wasserdampf ist es flüchtig.

Es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und analysiert.

0,1759 gr gaben 0,3847 gr CO_2 und 0,0969 gr H_2O.

Berechnet für $C^7H^8O^3$		Gefunden
C	60,00 %	59,64 %
H	5,71 »	6,11 »

Die Analyse giebt also für die Verbindung die erwartete Formel $C_7H_8O_3$.

Das Reaktionsprodukt, welches mit Wasserdämpfen destilliert worden war, wurde darauf mit Salzsäure angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat enthielt nichts von dem oben beschriebenen Oel, sondern nur etwas Essigsäure.

Im Schüttel-Cylinder wurde der Kolbeninhalt darauf tüchtig mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde der Rückstand in einen Exsiccator gebracht, in welchem sich festes Aetzkali befand, zur Entfernung von etwas vorhandener Essigsäure. Es schieden sich Krystalle von Brenzweinsäure aus, welche abfiltriert wurden, während das Filtrat auf dem Wasserbade bis zu einer braunen dicken Masse concentriert wurde. Eine Probe davon wurde mit Wasserdampf destilliert, um zu sehen, ob etwas von dem oben beschriebenen Oel vorhanden war. Das Destillat ging aber fast neutral über.

Die Masse wurde nun langsam trocken destilliert. Eine braune Flüssigkeit resultierte, aus welcher beim Mischen mit Wasser ein gelbes Oel zu Boden fiel. Nachdem dieses mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Aether ausgezogen war, erhielt ich ein gelbes Oel, welches ähnliche Eigenschaften zeigte wie dasjenige, welches zu Anfang aus dem Reaktionsprodukt bei dem Destillieren mit Wasserdampf gewonnen und bereits analysiert war.

Es wurde durch Kochen mit Barythydrat in das Baryumsalz verwandelt, welches dieselben Eigenschaften besass, wie das weiter oben beschriebene; es war nämlich in heissem Wasser schwer, in kaltem leichter löslich und schied sich deshalb beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung wieder aus und zwar als voluminöse aus glitzernden perlmutterähnlichen Blättchen bestehende Masse. Eine Baryum- und Krystallwasserbestimmung von dem reinen Salz stimmen auf die Formel $(C_7H_8O_4)\,Ba + H_2O$ (s. oben).

Die aus dem Baryumsalz mit Salzsäure frei gemachte Verbindung stellte ein gelbliches Oel dar, welches mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen wurde. Sie siedete constant zwischen 232° bis 233°.

Silbersalz.

Salpetersaures Silber gab in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung des Anhydrids beim Erwärmen einen weisen voluminösen Niederschlag, der sich in der Kälte wieder löste. Beim Wiederlösen des Salzes in kaltem Wasser und nochmaligem Erwärmen schied es sich rein in zarten Blättchen aus. Es wurde an der Luft und nachher im Luftbad bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse ergab die Formel $C_7H_8O_4Ag_2$.

I. 0,2899 gr Ag Salz gaben 0,2373 gr CO_2, 0,0621 gr H_2O und 0,1659 gr. Ag.

II. 0,1632 gr gaben 0,0946 gr Ag.

	Berechnet für $C_7H_8O_4Ag_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	22,58 %	22,32	—
H	2,15 »	2,40	—
Ag	58,05 »	57,22	57,96

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde dargestellt durch Kochen des Anhydrids mit Calciumhydrat. In kaltem Wasser leicht löslich, krystallisiert es aus heissem in kleinen weissen Blättchen aus.

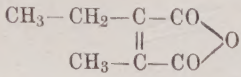
0,2745 gr Ca-Salz verloren bei 150° 0,0194 gr H_2O und gaben 0,1773 gr $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_7H_8O_4Ca$	Gefunden
Ca	20,41 %	20,44 %
1 Mol. H_2O	8,41 »	7,06 »

Das durch Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf gewonnene Oel ist jedenfalls identisch mit demjenigen Oel, welches durch trockene Destillation des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produktes entstand. Dies folgt aus ihrem gleichen Verhalten

gegen Lösungmittel, aus ihrem gleichen Aussehen und daraus, dass sie beim Kochen mit Barythydrat in dasselbe Baryumsalz übergehen.

Der flüssige Körper $C_7H_8O_3$ ist also das dem Pyrocinchonsäure-Anhydrid homologe Anhydrid und nach seiner eben entwickelten Entstehungsweise sollte er Anthylmethylmaleinsäure-Anhydrid



sein.

Diese Verbindung ist aber bereits von Bischoff[1] dargestellt worden aus Aethylmethylbernsteinsäure-Anhydrid. Der von Bischoff angegebene Siedepunkt von 237° weicht wohl von dem von mir beobachteten (232—233°) etwas ab, doch erscheint es mir zweifellos, dass die beiden Körper identisch sind. Ein genauerer Vergleich ist nicht möglich, da Bischoff, wie es scheint, den Körper nicht genauer untersucht, wenigstens nicht genauer beschrieben hat.

Betrachten wir das Resultat dieser Untersuchung, so kommen wir zu dem Schlusse, dass die Reaktion der Brenztraubensäure mit der Brenzweinsäure genau so verläuft, wie mit der Bernsteinsäure. In beiden Fällen entstehen als Endprodukte die Anhydride von ungesättigten Säuren, als intermediäre Produkte aber eigentümliche, in Wasser leicht lösliche Säuren, welche bei der trocknen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure in diese Anhydride übergehen.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, diese zuerst gebildeten Säuren in reinem Zustande zu isolieren, so kann über deren Natur und den ganzen Verlauf der Reaktion wohl kaum noch Zweifel herrschen.

---

[1] Bischoff: Ber. 23. 3423.

Lebenslauf.

Am 31. August 1868 wurde ich, James Gordon Parker, Verfasser vorstehender Arbeit, in Newport bei Dundee in Schottland geboren. Vom Jahre 1879 ab besuchte ich die Brockley High School in London, England, und vom Jahre 1882 die Grammar School in Warrington. Vom Februar 1886 wurde ich in Owens College (Victoria University) Manchester als Student immatriculiert; nach $2^1/_2$jährigem Besuch dieser Universität bezog ich die Universität Göttingen, woselbst ich ein Semester blieb. Darauf, im Mai 1889, liess ich mich in die Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg aufnehmen, wo ich noch immatriculiert bin.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen,

in Manchester:

der Herren Professoren: Sir H. E. Roscoe, C. Schorlemmer, Balfour Stewert, Dixon, Core, Schuster, sowie der Herren Privatdocenten: Baker, Bailley, Cohen, Watson, Smith, und Gee;

in Göttingen:

der Herren Professoren: Victor Meyer, Ricke, sowie die Herrn Privatdocenten: Jacobson und Leukhardt;

in Strassburg:

der Herrn Professoren: Fittig, Kohlrausch, Bücking, sowie der Herrn Privatdocenten: Wolff und Linck.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen hochgeehrten Lehrern meinen besten Dank auszusprechen.